

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520080150182

UDC _____

厦门大学

博士学位论文

超薄壳层核壳结构纳米粒子的合成、表征和
应用研究

Studies on the Synthesis, Characterization and Applications
of Core shell Nanoparticles with an Ultrathin Shell

林晓东

指导教师姓名: 田中群 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2013 年 11 月

论文答辩时间: 2013 年 12 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 月

***Studies on the Synthesis, Characterization
and Applications of Core shell
Nanoparticles with an Ultrathin Shell***

A Thesis Submitted for Degree of Ph.D. of Science

By Xiaodong Lin

Directed by Prof. Zhongqun Tian

Department of Chemistry, Xiamen University

Dec, 2013

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
§1.1 核壳结构纳米粒子	1
§1.1.1 核壳结构纳米粒子的性质和应用	3
§1.1.2 核壳结构纳米粒子的合成方法	8
§1.1.3 核壳结构纳米粒子的表征手段	12
§1.2 超薄壳层核壳结构纳米粒子	14
§1.2.1 超薄壳层核壳结构纳米粒子的特性	15
§1.2.2 控制超薄壳层的方法	16
§1.3 壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)	19
§1.3.1 SERS基底发展历程	19
§1.3.2 SHINERS技术的应用	21
§1.3.3 超薄壳层核壳结构纳米粒子与SHINERS技术的关系	23
§1.3.4 传统SHINERS纳米粒子的制备和应用范围	25
§1.3.5 SHINERS纳米粒子的表征	26
§1.3.6 SHINERS纳米粒子目前存在的问题	28
§1.4 超薄壳层核壳结构纳米粒子在电催化中的研究现状	30
§1.5 核壳结构SERS标记研究现状	32
§1.6 本论文的目的和设想	34
参考文献	36
第二章 实验	48
§2.1 试剂	48
§2.2 实验仪器与实验装置	49
§2.2.1 常规仪器和装置	49
§2.2.2 实验样品的制备	53
§2.2.3 大型分析仪器	55
参考文献	60
第三章 超薄致密的Au@MnO ₂ 纳米粒子合成、表征及其SHINERS应用	61
§3.1 前言	61
§3.2 SHINERS纳米粒子新壳层的选择	62
§3.3 Au@MnO ₂ 纳米粒子的合成和表征	65
§3.3.1 Au@MnO ₂ 纳米粒子合成方法	65
§3.3.2 pH对MnO ₂ 壳层的影响	67
§3.3.3 Au@MnO ₂ 纳米粒子的表征	70

§3.4 Au@MnO ₂ 纳米粒子在SHINERS中的应用	75
§3.4.1 Au@MnO ₂ 纳米粒子的SHINERS增强	75
§3.4.2 Au@MnO ₂ 纳米粒子在碱性体系中的应用	76
本章小结	84
参考文献	85
第四章 金属硫化物超薄壳层的合成和SHINERS应用	89
§4.1 前言	89
§4.2 硫化物壳层的合成方法及SHINERS测试	90
§4.2.1 置换法合成Au@硫化物纳米粒子	91
§4.2.2 离子反应法合成Au、Ag@硫化物纳米粒子	92
§4.2.3 氧化还原法合成Au@Au ₂ S纳米粒子	92
§4.2.3 针孔填补法	98
§4.3 Au@Au ₂ S纳米粒子在碱性体系中的应用	101
本章小结	104
参考文献	105
第五章SHINERS纳米粒子Ag@SiO ₂ 的合成、表征和 3D-FDTD模拟	108
§5.1 前言	108
§5.2 Ag@SiO ₂ 纳米粒子的合成和表征	110
§5.2.1 大粒径Au@Ag纳米粒子的合成与表征	110
§5.2.2 Ag@SiO ₂ 纳米粒子的合成与表征	118
§5.3 Ag@SiO ₂ 纳米粒子的SHINERS应用	123
§5.4 Ag@SiO ₂ 纳米粒子的 3D-FDTD模拟	126
本章小结	129
参考文献	130
第六章 多金属核壳结构纳米粒子电催化研究	135
§6.1 前言	135
§6.2 Ag@Pd@Pt纳米粒子的合成和甲酸电催化研究	138
§6.2.1 以Ag取代内核金属Au的尝试	138
§6.2.2 小粒径Ag@Pd@Pt/C甲酸电催化研究	144
§6.3 Ag/Pd/C碱性醇类催化活性探讨	147
本章小结	154
参考文献	155
第七章 Au@PMMA纳米粒子用于DNA检测	159
§7.1 前言	159
§7.2 Au@PMMA纳米粒子的合成和表征	161

§7.3 Au@PMMA纳米粒子用于DNA检测	165
本章小结	171
参考文献	172
总结与展望	175
在学期间发表论文	178
致谢	180

厦门大学博士论文摘要库

Table of contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction.....	1
§1.1 Core shell nanoparticles	1
§1.1.1 Properties and applications of core shell nanoparticles	3
§1.1.2 Synthetic methods for core shell nanoparticles	8
§1.1.3 Characterization methods of core shell nanoparticles	12
§1.2 Ultrathin-shell core shell nanoparticles	14
§1.2.1 Properties of ultrathin-shell core shell nanoparticles	15
§1.2.2 Methods to control the ultrathin shell	16
§1.3 Shell-isolated nanoparticle-enhanced raman spectroscopy (SHINERS) ..	19
§1.3.1 Development process of SERS substrates	19
§1.3.2 Applications of SHINERS	21
§1.3.3 Relationship between ultrathin-shell core shell nanoparticles and SHINERS	23
§1.3.4 Synthesis and applied range of conventional SHINERS nanoparticles	25
§1.3.5 Characterization of SHINERS nanoparticles	26
§1.3.6 Current problems for SHINERS nanoparticles	28
§1.4 Research situation of ultrathin core shell nanoparticles in electro-catalysis	30
§1.5 Research situation of core shell SERS tags.....	32
§1.6 Objective and plan of this dissertation.....	34
References	36
Chapter 2 Experimental	48
§2.1 Chemical reagent	48
§2.2 Experimental instruments and devices	49
§2.2.1 Ordinary instruments and devices	49
§2.2.2 Preparations of test samples	53
§2.2.3 Large-scale analytical instrument	55
References	60
Chapter 3 Synthesis, characterization and SHINERS application of Au@MnO ₂ nanoparticles with an ultrathin and compact shell.....	61
§3.1 Introduction.....	61
§3.2 Selection of the new shell of SHINERS nanoparticles.....	62

§3.3 Synthesis and characterization of Au@MnO ₂ nanoparticles.....	65
§3.3.1 Synthesis of Au@MnO ₂ nanoparticles	65
§3.3.2 Influence of pH on the MnO ₂ shell	67
§3.3.3 Characterization of Au@MnO ₂ nanoparticles	70
§3.4 SHINERS application of Au@MnO ₂ nanoparticles.....	75
§3.4.1 SHINERS enhancement of Au@MnO ₂ nanoparticles	75
§3.4.2 Application of Au@MnO ₂ nanoparticles in alkaline media	76
Summary.....	84
References	85
Chapter 4 Synthesis of ultrathin metal sulfide shell and the SHINERS application	89
§4.1 Introduction.....	89
§4.2 Synthesis of metal sulfide shell and the SHINERS test	90
§4.2.1 Synthesis of Au@sulfide nanoparticles using replacement method ...	91
§4.2.2 Synthesis of Au@sulfide and Ag@sulfide nanoparticles using ionic reaction.....	92
§4.2.3 Synthesis of Au@Au ₂ S using oxidation-reduction method	92
§4.2.3 Pinhole filling method.....	98
§4.3 Application of Au@Au ₂ S nanoparticles in alkaline media.....	101
Summary.....	104
References	105
Chapter 5 Synthesis, characterization and 3D-FDTD simulation of SHINERS nanoparticles Ag@SiO₂	108
§5.1 Introduction.....	108
§5.2 Synthesis, characterization of Ag@SiO ₂ nanoparticles	110
§5.2.1 Synthesis, characterization of Ag@SiO ₂ nanoparticles with large size	110
§5.2.2 Synthesis, characterization of Ag@SiO ₂ nanoparticles	118
§5.3 SHINERS application of Ag@SiO ₂ nanoparticles	123
§5.4 3D-FDTD simulation of Ag@SiO ₂ nanoparticles.....	126
Summary.....	129
References	130
Chapter 6 Study of electro-catalysis using multi-metal core shell nanoparticles	135
§6.1 Introduction.....	135
§6.2 Synthesis of Ag@Pd@Pt nanoparticles for the oxidation of formic acid.....	138
§6.2.1 Attempt of replacing Au core by Ag	138

§6.2.2 Studies of Ag@Pd@Pt/C for the oxidation of formic acid	144
§6.3 Discussions of Ag/Pd/C for alcohol oxidation in alkaline media.....	147
Summary.....	154
References.....	155
Chapter 7 DNA detection by Au@PMMA nanoparticles	159
§7.1 Introduction.....	159
§7.2 Synthesis and characterization of Au@PMMA nanoparticles.....	161
§7.3 Au@PMMA nanoparticles for DNA detection	165
Summary.....	171
References.....	172
Summary and Outlook	175
Publications list during Ph.D. Study	178
Acknowledgements	180

摘要

核壳结构纳米粒子是复合纳米粒子的一种形式，构成核壳结构纳米粒子的不同材料之间以互相包裹的关系存在。相比于单纯纳米粒子，核壳结构纳米粒子具有优越的性能，在物理、化学、生物学等领域有着广泛的应用。超薄壳层核壳结构纳米粒子具有几个原子层或者几个 nm 的壳层厚度，是核壳结构纳米粒子的一种特殊形式。由于壳层的超薄性显示出的特殊效应，如隔绝效应、拉曼增强效应、几何效应、电子效应等，超薄壳层核壳结构纳米粒子在壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱（SHINERS）技术中起着核心作用，在电催化、生物分析中也有着重要的应用。

本论文着眼于各类超薄壳层核壳结构纳米粒子的合成、表征和应用。具体地，我们开展了如下三方面的工作：

（1）新型 SHINERS 纳米粒子的合成和 SHINERS 应用。SHINERS 技术是表面增强拉曼光谱（SERS）的最新进展，打破了长久以来限制 SERS 技术发展的基底普适性问题。SHINERS 技术基于超薄壳层核壳结构纳米粒子，但合成这样的纳米粒子要求极为苛刻。目前 SHINERS 技术中使用的 $\text{Au}@\text{SiO}_2$ 纳米粒子存在着诸如内核金属和粒子大小不是 SERS 活性最优、壳层偏厚、无法应用于碱性体系等问题。为拓展 SHINERS 技术，我们首先通过改变壳层材料，合成新型的 $\text{Au}@\text{MnO}_2$ 、 $\text{Au}@\text{硫化物}$ 纳米粒子，进一步降低壳层厚度提高拉曼活性，并使得 SHINERS 技术成功拓展到碱性体系。同时，利用在 Au 表面形成硫化物的方法发展了一种快速修补 $\text{Au}@\text{SiO}_2$ 纳米粒子的针孔填充技术。最后，通过改变内核金属，合成了 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 纳米粒子，扩展了 SHINERS 技术在绿光、蓝光等激发体系下的应用。

（2）多金属超薄壳层核壳结构纳米粒子电催化研究。设计了一种具有核-壳-岛结构的 $\text{Au}@\text{Pd}@\text{Pt}$ 纳米粒子，对甲酸显示出极高的电催化活性，并且大大降低了 Pt 金属的使用量。将 $\text{Au}@\text{Pd}@\text{Pt}$ 纳米粒子拓展至 $\text{Ag}@\text{Pd}@\text{Pt}$ 和 $\text{Ag}@\text{Pd}@\text{Pt}/\text{C}$ 体系以进一步降低催化剂的价格。同时，对 $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{C}$ 纳米粒子在碱性体系中的电催化反应也进行了研究。

(3) 发展了一种基于超薄壳层核壳结构纳米粒子的 DNA 检测法。合成了 Au@PMMA 纳米粒子, 实现对 DNA 的间接检测。该方法不需要在 DNA 上修饰染料分子, 检测快速, 成本低。由于 PMMA 表面活性基团的存在, 还适用于其它生物分子的检测。

关键词: 超薄壳层核壳结构纳米粒子; SERS; SHINERS; 电催化; DNA 检测

Abstract

Core shell nanoparticles are a kind of composite nanoparticles, in which one component material is coated on another. Better than pure nanoparticles, core shell nanoparticles show some advanced properties and have wide applications in physics, chemistry, biology and so on. Ultrathin-shell core shell nanoparticles is a specific form of core shell nanoparticles and have a shell thickness of only a few atomic layers or a few nanometers. They shows some special effects due to the ultrathin shell, such as isolated effect, Raman enhanced effect, geometric effect and electronic effect. Owing to these effects, they play a key role in shell-isolated nanoparticle-enhanced-Raman-spectroscopy (SHINERS), and have also found their important applications in electro-catalysis and bio-analysis.

This thesis focuses on the synthesis, characterization and application of ultrathin-shell core shell nanoparticles. To be specific, we have carried out the work in the following aspects:

(1) Synthesis of new SHINERS nanoparticles for SHINERS. SHINERS technique is the recent progress of surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) and have broken the long standing limit on the universality of SERS substrate. SHINERS technique is based on ultrathin-shell core shell nanoparticles, however, it is very demanding for them to be used in SHINERS. Currently, the Au@SiO₂ nanoparticles that used as conventional SHINERS nanoparticles have many drawbacks, for example, the core metal and the size of nanoparticle are not SERS optimized, the shell thickness is relatively high, and that Au@SiO₂ nanoparticles are not possible to be used in strong alkaline media. In order to extend the SHINERS technique, we have initially synthesized Au@MnO₂ and Au@sulfide via changing the shell material. The new SHINERS nanoparticles have a much lower shell thickness so as to increase the SERS activity. What is more, we also successfully make SHINERS use in strong alkaline system. Next, we have developed a pinhole filling technique on conventional

Au@SiO₂ nanoparticles through the formation of sulfide on Au surface. Finally, we have synthesized Ag@SiO₂ nanoparticles by changing the core metal to extend the application of SHINERS in excitation systems with green and blue laser.

(2) Electro-catalysis study of ultrathin-shell core shell nanoparticles with multi-metal. We have designed Au@Pd@Pt nanoparticles with a core-shell-island structure. They show extremely high electro-activity for the oxidation of formic acid and have greatly reduced the usage of Pt. We further synthesize Ag@Pd@Pt and Ag@Pd@Pt/C system to decrease the price of Au@Pd@Pt nanoparticles. In a meanwhile, Ag/Pd/C nanoparticles have been also studied for fuel cell reaction in alkaline media.

(3) Developing a method for DNA detection based on ultrathin-shell core shell nanoparticles. We have synthesized Au@PMMA nanoparticles for the successful DNA indirect detection. This method has no need to modify dyes on DNA and has advantage of rapid detection and low cost. Due to the active group on PMMA, Au@PMMA nanoparticles are also suitable for the detection of other biomolecules.

Keywords: ultrathin-shell core shell nanoparticles; SERS; SHINERS; eletro-catalysis; DNA detection

第一章 绪论

§1.1 核壳结构纳米粒子

材料是人类社会发展和进步的物质基础。在过去二三十年,随着人们对具有先进材料需求的加剧以及合成技术、表征技术的发展,材料科学延伸至纳米领域。90 年代初,第一届国际纳米科学技术在美国的成功召开标示着纳米科学技术的正式诞生,纳米材料研究也迅速成为当今材料科学研究的热点和前沿方向。

纳米粒子,是一种介于原子簇和宏观物体之间、至少有一维的尺度在 1-100 nm 之间的材料。相比于大块材料,纳米粒子具有尺寸小,表面原子数比例高、表面原子配位不足、表面能高等性质,导致纳米粒子具有很高的反应活性。当纳米粒子的尺寸降低到一定程度时,电子被限域而产生能级分裂,从而呈现出光、电、磁特异性质。除此之外,纳米粒子还具有隧穿势垒的能力,也即所谓的宏观量子隧道效应。由于以上的种种效应,纳米粒子表现出比大块材料更加优越的性能,具有广阔的应用前景。纳米粒子的应用领域几乎涉及到现代科学技术的方方面面,如光学、催化、生物医药、传感、电子、信息等^[1-10]。

按照纳米粒子组成的不同,纳米粒子可以分为单纯纳米粒子和复合纳米粒子。单纯纳米粒子是指纳米粒子是由单纯一种材料构成的,复合纳米粒子是由两种或多种材料组成的。根据不同材料之间的原子排列,复合纳米粒子又有多种形式。以双金属纳米粒子为例,双金属之间可以形成核壳结构、团簇聚集、混合、多层核壳结构等形式,如图 1.1 所示。核壳结构纳米粒子是复合纳米粒子的一种特殊形式,材料与材料之间以互相包裹的形式存在,如图 1(a)、(d)所示。

二十世纪 80 年代以前,受到当时纳米科学和纳米合成技术的局限,纳米粒子的研究主要集中在单纯纳米粒子上^[11]。二十世纪 80-90 年代,人们逐渐发现,复合纳米粒子具有单纯纳米粒子所不具备的性能^[12,13]。二十世纪 90 年代以后,纳米科学迅速发展,纳米粒子的合成技术逐渐成熟,具有不同大小^[14-17]、形状^[18-20]、材料^[21]、组成^[4,22-25]、内部结构^[26-28]的各种新型纳米粒子不断涌现。“核壳结构”这个术语最早是由 Carolyn, F 等^[29]在 1992 年提出的,他们首次制备了 CdSe@ZnSe、ZnSe@CdSe 核壳结构纳米粒子并利用 X 射线光谱和俄歇电子能谱

进行表征,发现该核壳结构纳米粒子的光学性质主要由壳层材料决定,而核壳结构纳米粒子的性质并非由两种半导体材料的性质简单叠加而成。随后, Honma, I 等^[30]合成了 Ag@CdS 核壳结构纳米粒子,发现 Ag@CdS 的拉曼信号相比纯 CdS 纳米粒子有极大的增强。

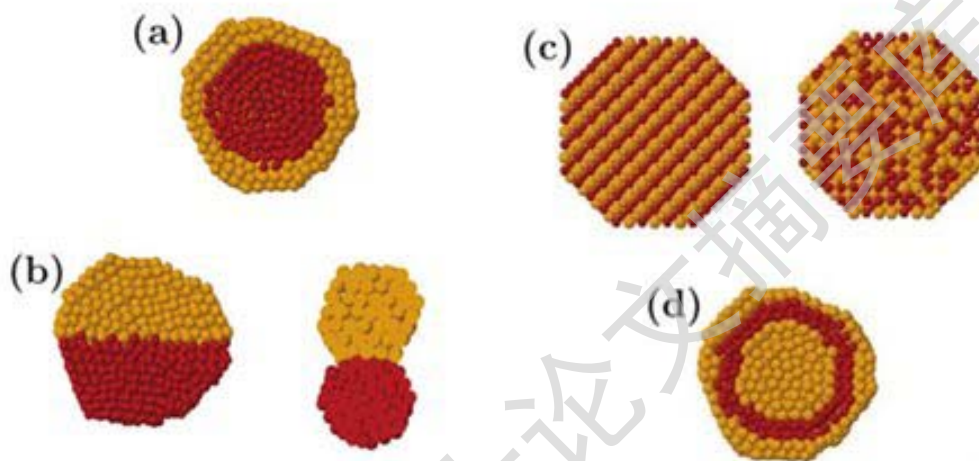


图 1.1 双金属之间的可能组成形式。(a)核壳结构, (b)团簇聚集, (c)混合, (d)多层核壳结构^[31]。

Figure 1.1 Some possible mixing patterns for two metals: (a) core shell, (b) subcluster segregated, (c) mixed, (d) multi-shell.

形状、大小是影响单纯纳米粒子性质的两个主要因素^[5,20],而核壳结构具有更多的调控因素,如内核材料^[32]、壳层材料^[21]、壳层厚度^[33,34]等。核壳结构纳米粒子表现出的性质并不仅仅是单独组分性质的简单叠加,而更多的来自协同效应。多种调控因素的组合导致内核和壳层之间产生电子转移、几何效应、隔离效应、保护作用等,使得核壳结构纳米粒子比单纯纳米粒子相比有着更加优越的物理化学性能和更为广泛的应用前景^[35-40]。

核壳结构纳米粒子可根据形状、组成、应用领域等作为分类依据进行划分,本论文选择以组成作为分类依据。按照组成核壳结构纳米粒子的核壳材料的不同,核壳结构纳米粒子可以分为无机材料@有机材料、无机材料@无机材料、有机材料@无机材料、有机材料@有机材料。其中,无机材料可分为金属(如 Au 、 Ag 、 Pd 等)、半导体(如氧化物、硫化物等)、绝缘体(如陶瓷等),有机材料则主要

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库